

Nonaqueous electrolyte secondary cell

Publication number: CN1394363

Publication date: 2003-01-29

Inventor: YOSHIKI NITTA (JP); YASUHIKO BITO (JP);
TOSHITADA SATO (JP)

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (JP)

Classification:

- international: H01M10/40; H01M4/02; H01M4/38; H01M4/62;
H01M4/36; H01M4/40; H01M10/36; H01M4/02;
H01M4/38; H01M4/62; H01M4/36; H01M4/40; (IPC1-7):
H01M4/38; H01M10/40

- European: H01M4/38

Application number: CN20018003499 20010330

Priority number(s): JP20000103039 20000405

Also published as:



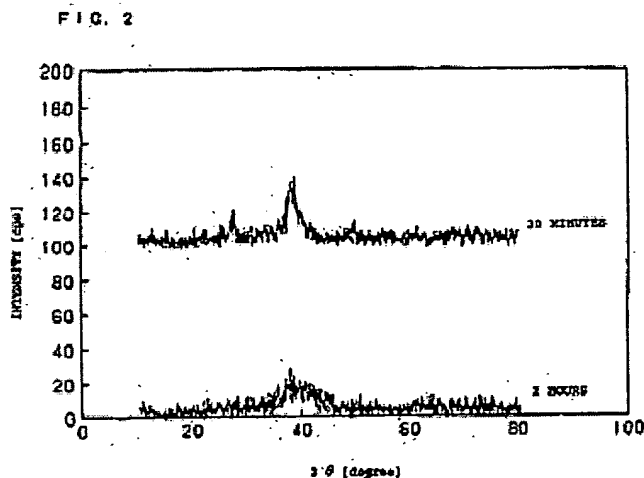
EP1274140 (A1)
WO0178167 (A1)
US2003039891 (A1)
JP2001291512 (A)

Report a data error here

Abstract not available for CN1394363

Abstract of corresponding document: **EP1274140**

To obtain a nonaqueous secondary battery having a large capacity and a small irreversible capacity while maintaining cycle characteristics, a composite particle comprising a core particle composed of a solid phase A and a coating layer composed of a solid phase B covering at least a part of the core particle is used for the negative electrode of a nonaqueous secondary battery, and at least one of the solid phase A and the solid phase B is made amorphous.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Family list

5 family members for: **CN1394363**

Derived from 5 applications

[Back to CN1394363](#)

- 1 Nonaqueous electrolyte secondary cell**
Inventor: YOSHIKI NITTA (JP); YASUHIKO BITO (JP); (+1) **Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (JP)
EC: H01M4/38 **IPC:** H01M10/40; H01M4/02; H01M4/38 (+11)
Publication info: **CN1394363 A** - 2003-01-29
- 2 NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL**
Inventor: NITTA YOSHIKI (JP); BITO YASUHIKO (JP); (+3) **Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (JP)
EC: H01M4/38 **IPC:** H01M10/40; H01M4/02; H01M4/38 (+11)
Publication info: **EP1274140 A1** - 2003-01-08
- 3 NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**
Inventor: NITTA YOSHIKI; MIFUJI YASUHIKO; (+3) **Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
EC: H01M4/38 **IPC:** H01M10/40; H01M4/02; H01M4/38 (+13)
Publication info: **JP2001291512 A** - 2001-10-19
- 4 Nonaqueous electrolyte secondary cell**
Inventor: NITTA YOSHIKI (JP); BITO YASUHIKO (JP); (+3) **Applicant:**
EC: H01M4/38 **IPC:** H01M10/40; H01M4/02; H01M4/38 (+10)
Publication info: **US2003039891 A1** - 2003-02-27
- 5 NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL**
Inventor: NITTA YOSHIKI (JP); BITO YASUHIKO (JP); (+3) **Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (JP); NITTA YOSHIKI (JP); (+4)
EC: H01M4/38 **IPC:** H01M10/40; H01M4/02; H01M4/38 (+11)
Publication info: **WO0178167 A1** - 2001-10-18

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/38

H01M 10/40



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01803499.3

[43] 公开日 2003 年 1 月 29 日

[11] 公开号 CN 1394363A

[22] 申请日 2001.3.30 [21] 申请号 01803499.3

[30] 优先权

[32] 2000.4.5 [33] JP [31] 103039/2000

[86] 国际申请 PCT/JP01/02842 2001.3.30

[87] 国际公布 WO01/78167 日 2001.10.18

[85] 进入国家阶段日期 2002.7.5

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府门真市

[72] 发明人 新田芳明 美藤靖彦 佐藤俊忠

冈村一广 岛村治成

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

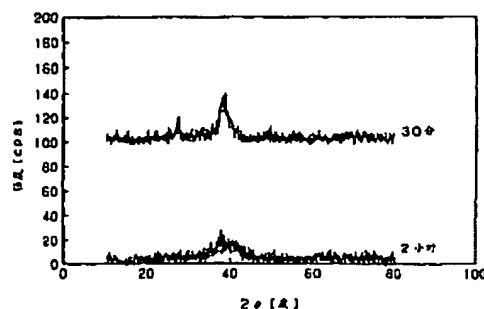
代理人 魏金玺 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 2 页

[54] 发明名称 非水电解质二次电池

[57] 摘要

为了获得高容量、且维持循环特性、同时不可逆容量更小的非水电解质二次电池,对于构成非水电解质二次电池的负极活性物质,使用用由固相 A 组成的核粒子、和由被覆前述核粒子表面的至少一部分的固相 B 组成的被覆层所构成的复合粒子。在此,前述固相 A 含有选自硅、锡及锌中的至少一种元素,前述固相 B 由含前述固相 A 中所含的构成元素、和选自除了硅、锡、锌及碳以外的第 2 族 - 第 14 族元素中的至少一种元素的固溶体或金属间化合物构成,而且,至少前述固相 A 及固相 B 的某一方为非晶质。



ISSN 1008-4274

1. 一种非水电解质二次电池，其特征在于，它是具备非水电解质、隔膜、可吸藏和放出锂的正极、及可吸藏和放出锂的负极，并且前述负极由用由固相 A 构成的核粒子、和由被覆前述核粒子表面的至少一部分的固相 B 构成的被覆层构成的复合粒子所构成的非水电解质二次电池，（1）前述固相 A，作为构成元素含有选自硅、锡、及锌中的至少一种，（2）前述固相 B 由含前述固相 A 中所含的构成元素、和选自除了硅、锡、锌及碳以外的第 2 族 - 第 14 族元素中的至少一种元素的固溶体或金属间化合物构成，而且，（3）至少前述固相 A 和固相 B 的某一方为非晶质。

非水电解质二次电池

技术领域

5 本发明涉及非水电解质二次电池。

技术背景

近年,作为移动式通讯设备与便携式电子设备等的主电源而被利用的锂二次电池,具有高电动势及高能量密度等的优异性能。然而,在使用锂金属作为负极材料的锂二次电池中,在充电时负极上析出枝晶,由于反复充放电的结果,该枝晶会突破隔膜而到达正极侧,从而有可能发生内部短路。

另外,析出的枝晶,由于其比表面积大,因为具有高的反应活性。并且,其表面与电解液中的溶剂反应,形成类似缺乏电子传导性的固体电解质那样由溶剂的分解生成物组成的界面皮膜。因此,电池的15 内部电阻增大,在负极表面存在从电子传导网络孤立出来的粒子,这就成为降低充放电效率的主要因素。因为这些理由,使用锂金属作为负极材料的锂二次电池,存在可靠性低、循环寿命短的问题。

对此,现在作为代替锂金属的负极材料,实际上在使用那些利用可吸藏和放出锂离子的碳材料的电池。通常,负极使用碳材料时,在20 充电反应中,锂离子被吸藏在碳中,不析出金属锂,不存在由于枝晶引起的内部短路问题。然而,作为碳材料之一的石墨的理论容量是372 mAh/g,这只不过是锂金属单体理论容量的10%左右。

因此,为了提高锂二次电池的容量,人们正在进行不会引起由于枝晶所造成的内部短路,且理论容量也比碳材料高的负极材料的研究。例如,提出了将铁硅化物(特开平 5-159780 号公报)、由过渡金属组成的非铁金属的硅化物(特开平 7-240201 号公报)、镍硅化物(特开平 8-153517 号公报)、锰硅化物(特开平 8-153538 号公报),由含有 4B 族元素、P 与 Sb 中的至少一种、且具有 CaF_2 型、 ZnS 型及 AlLiSi 型中任一种结晶结构的金属间化合物组成的材料(特开平 9-63651 号公报)、Si 或 Sn 和 Fe 或 Ni 形成的合金材料(特开平 10-162823 号公报)、含有 Si、Sn 及 Zn 等中的至少一种的金属间化合物(特开平 10-223221 号公报)、 $\text{M}_{(1-x)}\text{Si}_x$ ($\text{M}=\text{Ni}$ 、 Fe 、 Co 、 Mn) (特开平 10-294112 号

公报)、 MSi_x ($M=\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) (特开平 10-302770 号公报)、由同时含有 Si 或 Sn 等的相及由以 Si 或 Sn 等为构成元素之一的金属间化合物组成的相的粒子构成的材料 (特开平 11-86853 号公报) 作为负极材料的方案。另外, 欧洲专利公开第 0883199 号公报提出了具有含

5 硅和锡等作为构成元素的固相 A、及由硅及锡等与其他金属元素等形成的固溶体或金属间化合物组成的固相 B 的负极材料。

可是, 在比上述碳材料的容量高的负极材料中, 分别存在以下所示的问题。

例如, 根据特开平 7-240201 号公报, 从其实施例与比较例所示的

10 第 1 循环、第 50 循环及第 100 循环的电池容量来看, 采用由过渡元素组成的非铁金属的硅化物负极材料的电池与采用锂金属负极材料的电池相比, 前者的充放电循环特性得到了改善。但是, 采用前述硅化物负极材料的电池的电池容量比采用天然石墨负极材料的电池至多才增加了 12% 左右。因此, 虽然前述公报中没有写明, 但可以认为由过渡

15 元素组成的非铁金属的硅化物负极材料的容量, 与石墨负极材料的容量相比并没有大幅度地增加。

另外, 在特开平 9-63651 号公报的实施例及比较例中, 负极采用了该公报记载的材料的电池, 与采用 Li-Pb 合金作为负极的电池相比, 具有被改善的充放电循环特性, 且显示出具有比使用石墨负极材料作为

20 负极的电池容量高的特性。可是, 在 10~20 次充放电循环后的放电容量减少明显, 认为最好的 Mg_2Sn 的放电容量在大约 20 个循环后也减少到初期容量的大约 70%。即便对于含 Si 及 Sn 的其他材料, 也存在同样的问题。

此外, 在特开平 10-223221 号公报中, 通过使含 Si 及 Sn 等的金属间化合物的结晶性降低, 或使前述金属间化合物改变为非晶质, 试图借此来改善循环特性。可是, 虽然记载了直到 100 个循环时的容量维持率保持 70% 以上, 但实际上充放电循环反复到 200 个循环时, 其容量劣化率明显。

25

与此相对照, 特开平 11-86853 号公报与欧洲专利公开第 0883199 号公报所示的材料, 通过用伴随充放电循环所发生的结构变化小的由 NiSi_2 或 Mg_2Sn 等构成的相来覆盖伴随充放电循环所发生的结构变化大的由 Si 和 Sn 等组成的相, 就能具有显著被改善的充放电循环特性。

30

然而,上述材料,具有伴随初期的充放电的不可逆容量大的问题。例如,如特开平 11-86853 号公报所记载的, $\text{Mg}_2\text{Si-Si}$ 混相粉末的不可逆容量是初次充电容量的 15%, 其他的材料, 例如, 如欧洲专利公开第 0883199 号公报所记载, 具有 10~20%左右的不可逆容量。

5 而且, 进行快速充放电时, 初期的不可逆容量比这些数据还要大, 采用相对于初次充电容量的不可逆容量大的负极材料时, 充电时从正极放出的锂的一部分, 由于某些原因继续保持在负极中, 即使放电时也容易产生不能完全回到正极的状态。如果产生这样的状态, 在电池工作时能移动的锂离子的数量就受到限制, 结果很难设计具有最大限度
10 度的电池容量的电池。即, 材料很难充分发挥出原有的高容量特性。

另一方面, 现在, 作为实用化负极材料的石墨材料, 初期的不可逆容量在 8%以下, 因此, 只要有效地利用其材料特性, 就有可能设计出具有最大容量的电池。

因此, 本发明的目的是解决上述的问题, 提供具有高的容量及优异
15 循环特性、且不可逆容量相对于初期的第 1 次充电容量的比例小的负极活性物质及容量高的非水电解质二次电池。

发明的内容

本发明涉及一种非水电解质二次电池, 它是具备非水电解质、隔膜、可吸藏和放出锂的正极、及可吸藏和放出锂的负极, 并且前述
20 负极由用由固相 A 组成的核粒子、和由被覆前述核粒子表面的至少一部分的固相 B 组成的被覆层构成的复合粒子所构成的非水电解质二次电池, 其特征在于, (1) 前述固相 A, 作为构成元素含有选自硅、锡及锌中的至少一种、(2) 前述固相 B 由含前述固相 A 所含的构成元素、和选自除了硅、锡、锌及碳外的第 2 族~第 14 族元素中的至少一种元
25 素的固溶体或金属间化合物构成, 并且, (3) 至少前述固相 A 和固相 B 的任一方是非晶质的。

附图的简单说明

图 1 是作为本发明中的负极材料的 $\text{Sn-Ti}_6\text{Sn}_5$ 的 X 射线衍射图。

图 2 是本发明实施例中的圆筒型电池的纵剖面图。

30 实施发明的最佳方案

作为过去技术中的问题的初次不可逆容量产生的主要因素, 可以认为有种种的主要因素。之所以产生前述不可逆容量, 估计是由于按

照初次充电时吸藏的锂量，产生了不能维持构成粒子的多晶体中的各组织那样程度的体积变化时，通过粒子界面的电子传导路径被切断，引起部分活性部位钝化的缘故。因此，如果能将这类活性部位的电学孤立化现象抑制于未然，则可把成为发生初次锂吸藏时的不可逆容量主要原因的锂损失抑制到最小限度。

因此，本发明通过预先将由单一相组成的微晶尺寸极力细化，或通过用其他元素将前述微晶部分地无序化，这样就能在构成要素中采用使体积变化的影响极小化的非晶质化组织，从而可以解决上述问题。

10 即，本发明涉及一种非水电解质二次电池，它是具备非水电解质、隔膜、可吸藏和放出锂的正极、和可吸藏和放出锂的负极，并且前述负极由用由固相 A 组成的核粒子、和由被覆前述核粒子表面的至少一部分的固相 B 组成的被覆层构成的复合粒子所构成的非水电解质二次电池，其特征在于，（1）前述固相 A，作为构成元素含有选自硅、锡及锌中的至少一种，（2）前述固相 B 由含前述固相 A 所含的构成元素、和选自除了硅、锡、锌及碳外的第 2 族～第 14 族元素中的至少一种元素的固溶体或金属间化合物构成，并且，（3）至少前述固相 A 和固相 B 的某一方是非晶质的。

20 并且，本发明最大的特征在于，在构成上述非水电解质二次电池的负极中，构成前述复合粒子的固相 A 和固相 B 的至少一方是非晶质的。

此处，前述固相 A，作为构成元素，含有选自硅、锡及锌中的至少一种。

25 另外，前述固相 B，由作为前述固相 A 的构成元素的硅、锡及锌中的任一种和选自除了硅、锡、锌及碳之外的第 2 族～第 14 族元素中的至少一种的固溶体、或金属间化合物组成。

在此，将固相 A 和固相 B 的优选组合例示于表 1 中。

表 1

固相 A	固相 B
Sn	Mg ₂ Sn、FeSn ₂ 、MoSn ₂ 、(Zn、Sn)固溶体、(Cd、Sn)固溶体、(In、Sn)固溶体、(Pb、Sn)固溶体、(Ti、Sn)固溶体、(Fe、Sn)固溶体、或(Cu、Sn)固溶体
Si	Mg ₂ Si、CoSi ₂ 、NiSi ₂ 、(Zn、Si)固溶体、(Ti、Si)固溶体、(Al、Si)固溶体、或(Sn、Si)固溶体
Zn	Mg ₂ Zn ₁₁ 、VZn ₁₆ 、(Cu、Zn)固溶体、(Al、Zn)固溶体、(Cd、Zn)固溶体、或(Ge、Zn)固溶体

- 5 其次，所谓本发明中的“非晶质”，是指在使用 CuK α 线的 X 射线衍射法中，具有 2 θ 值在 20°~40°具有峰值的宽散射带的情况。此种情况也可有结晶性的衍射线。另外，在具有结晶性的衍射线时，相对于 2 θ 值最强的衍射强度所出现的峰的半值宽度优选是 0.6°以上。如果出现这样宽的散射带或峰的半值宽度，则在复合粒子的固相 A 及固相
- 10 B 中可以只某一方为非晶质，也可以两方的相均为非晶质。其中，优选复合粒子全体都是非晶质。

采用具有这种非晶质组织的构成，可将吸入锂的合金相或插入锂的相极力微小化，或用其他元素将前述相的一部分无序化，进一步地，可以使它们的晶体取向无序地取向，这样就可缓和初次锂吸藏时粒子

15 全体的应力。以这样的观点看，非晶质组织在锂插入时引起晶界的应力畸变和组织细化，更多地具有潜在性地使成为促进活性部位孤立化的根本原因的体积变化的影响力，与单一相中具有较大的微晶尺寸和明确的晶体取向的晶质体系不同。

晶质虽然具有较大的微晶尺寸或明确的晶体取向，但因其结晶性

20 高，故在锂插入时在单一相的微晶内或各自的微晶间的锂吸藏所造成的组织变化大、以连接各自的微晶的粒界附近为中心容易受到应力畸变。按照初次锂吸藏的充电深度，如果产生不能维持构成粒子的多晶体的各自组织那样程度的体积变化，则通过粒界，电子传导的路径被

切断，招致部分活性部位的钝化，这可能造成初次的不可逆容量。

因此，本发明人认为，如果能把这样的活性部位的孤立化抑制于未然，则可将成为初次锂吸藏时不可逆容量主要因素的锂损失抑制到最小限度。并且，本发明人对材料的设计进行了深入的研究，其作法是，预先将微晶尺寸超微细化或用其他元素使其一部分无序化，估计这样能减小体积变化的影响，结果发现，通过把非晶质化组织作为构成要素而采用就能达到这一目的。

本发明用的正极或负极，可以通过在集电体的表面上涂布含有可电化学性或可逆性地插入和放出锂离子的正极活性物质或负极材料、导电剂及粘结剂等合剂层来制成。

本发明用的负极材料，由具有非晶质的固相 A 或固相 B 的上述复合粒子构成。

以下叙述这样的本发明的非晶质复合粒子的制造方法的一个例子。进行非晶质化的前阶段的复合粒子（前体）由固溶体或金属间化合物组成。该前体可以通过将构成元素按设定的比例混合，并在高温下熔融，然后用干式喷雾法、辊式急冷法或旋转电极法等使获得的熔融物急冷和凝固而制得。此时，根据需要，通过粉碎及分级等来调节粒子直径。还可根据要求，在比金属状态图中符合其前体构成元素比例的固相线温度更低的温度下，通过将前述前体进行热处理，即能制得具有理想的固溶体或金属间化合物的组织的复合粒子。

上述方法是通过将熔融物进行急冷及凝固，在由固相 A 组成的核粒子周围的整个面或一部分表面上析出固相 B 而进行被覆来获得前体的。通过其后的热处理，提高固相 A 和固相 B 各自的相的均匀性，可获得复合粒子，但有时即使不进行热处理也能直接将前体作为复合粒子使用。再者，急冷及凝固的方法不限于上述方法。一般用合成方法较难获得完全的非晶质，且有时较多地含有晶质相，故优选进行上述热处理。

另外，通过在由固相 A 组成的粉末的表面上粘附由从固相 B 的构成元素中除去了固相 A 的构成元素的元素组成的层，可获得复合粒子前体，在比金属状态图中符合前体的构成元素比例的固相线温度更低的温度下，将该前体进行热处理，即可制得本发明的复合粒子。通过这种热处理，固相 A 中的元素扩散到粘附在固相 A 的表面的层中，从

而使前述层具有固相 B 的组成。

使由前述固相 A 所组成的粉末的表面粘附前述层而获得复合粒子前体的方法没有特殊限制，例如可列举电镀法及机械合金化法等。在机械合金化法中可不将复合粒子前体进行热处理，而直接作为复合粒子用。

又，即便在制造这类复合粒子的过程中，要除掉晶质相也是困难的。因此，为了使这样获得的复合粒子前体进一步非晶化以制得本发明的复合粒子，可通过反复进行研磨或碾碎等来使组织微细化，或者利用机械化学效果来使按不定比例组成的合金相在微小部分中呈各向同性地配置。再者，不制作复合粒子前体，而通过按设定的组成处理所希望的起始原料系的金属粉末，也可直接制得上述的非晶质化复合粒子。

本发明中的负极用导电剂，只要具有电子传导性就没有特殊限制。例如，可列举天然石墨（鳞片状石墨等）、人造石墨及膨胀石墨等的石墨；乙炔炭黑、厨房炭黑（ケッチェンブラック）、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑及热解炭黑等的炭黑；碳纤维及金属纤维等的导电性纤维；聚亚苯基衍生物等的有机导电性材料等，这些导电剂可以分别单独使用，也可以任意地混合使用。在这些导电剂之中，最优选是人造石墨、乙炔炭黑及碳纤维。导电剂的添加量没有特殊限制，但优选是负极材料（上述复合粒子）的 1~50 重量%，最优选 1~30 重量%。另外，本发明的负极材料由于其自身具有电子传导性，因此即使不添加导电剂也可以起到作为电池的功能。

本发明用的负极用粘结剂可以是热塑性树脂或热固性树脂的任一种，作为本发明理想的粘结剂，例如，可列举聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯（PTFE）、聚偏氟乙烯（PVDF）、苯乙烯-丁二烯橡胶、四氟乙烯-六氟乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（FEP）、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物（PFA）、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物（ETFE 树脂）、聚三氟氯乙烯（PCTFE）、偏氟乙烯-五氟丙烯共聚物、丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-三氟氯乙烯共聚物（ECTFE）、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物及其（ Na^+ ）离子交联体、乙烯-甲基丙烯酸共聚物及其（ Na^+ ）

离子交联体、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物及其(Na^+)离子交联体以及乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物及其(Na^+)离子交联体等,这些粘结剂可分别单独使用,或任意混合使用。

另外,这些粘结剂中更优选的是苯乙烯-丁二烯橡胶、聚偏氟乙烯、
5 乙烯-丙烯酸共聚物及其(Na^+)离子交联体、乙烯-甲基丙烯酸共聚物及其(Na^+)离子交联体、乙烯丙烯酸甲酯共聚物及其(Na^+)离子交联体、以及乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物及其(Na^+)离子交联体。

作为本发明中的负极用集电体,只要在构成的电池中是不起化学变化的电子导体就可以使用。作为构成这样的负极用集电体的材料,
10 例如,除不锈钢、镍、铜、钛及导电性树脂等外,还可列举用碳或镍处理铜或不锈钢的表面而制得的复合材料等。最优选铜或铜合金。也可以将这些材料的表面氧化后使用,还可以通过表面处理使集电体表面具有凹凸。关于集电体的形状,可以使用箔、薄膜、片材、网、冲孔片材、板条体、多孔质体、泡沫体及纤维组的成型体等。对
15 厚度没有特殊限制,可以用 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 的厚度。

作为本发明用的正极材料,可以使用含有锂的过渡金属氧化物。例如,可列举 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Na}$ 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Cr 、 Pb 、 Sb 及B中的至少
20 一种; $x=0 \sim 1.2$ 、 $y=0 \sim 0.9$ 、 $z=2.0 \sim 2.3$)等。此处,上述的x值是充放电开始前的值,它通过充放电而增减。但也可以用过渡金属的硫族化合物、钒的氧化物及其锂化合物、铌的氧化物及其锂化合物、使用了有机导电性物质的共轭系聚合物及舍布甯鲁(シェブレル)相化合物等的其他正极材料。还可以将多种不同的正极材料混合后用。正极
25 活性物质粒子的平均粒径没特殊限制,但优选是 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 。

作为本发明使用的正极用导电剂,只要在所用正极材料的充放电电位方面不引起化学变化的电子传导性材料就没有特殊限制。例如,可列举天然石墨(鳞片状石墨等)及人造石墨等的石墨;乙炔炭黑、厨房炭黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑及热解炭黑等的炭黑;碳纤维
30 及金属纤维等的导电性纤维;氟化碳及铝等的金属粉末;氧化锌及钛酸钾等的导电性晶须;氧化钛等的导电性金属氧化物及聚亚苯基衍生物等的有机导电性材料等,这些导电剂可以分别单独使用,或任意混

合使用。在这些的导电剂之中最优选人造石墨及乙炔炭黑。导电剂的添加量没有特殊限制,但优选是正极材料的1~50重量%,最优选是1~30重量%。使用碳或石墨时,最优选2~15重量%。

作为本发明用的正极用粘结剂,可以用热塑性树脂及热固性树脂的任一种。作为本发明优选的粘结剂,例如,可列举聚乙烯、聚丙烯、
5 聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、苯乙烯-丁二烯橡胶、四氟乙烯-六氟乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE树脂)、
10 聚三氟氯乙烯(PCTFE)、偏氟乙烯-五氟丙烯共聚物、丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物及其(Na^+)离子交联体、乙烯-甲基丙烯酸共聚物及其(Na^+)离子交联体、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物及其(Na^+)离子交联体
15 以及乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物及其(Na^+)离子交联体等。这些粘结剂可分别单独使用,或任意混合使用。另外,这些材料之中更优选的材料是聚偏氟乙烯(PVDF)及聚四氟乙烯(PTFE)。

作为本发明用的正极用集电体,只要是在所用正极材料的充放电电位方面不引起化学变化的电子导体就没有特殊限制。作为构成这
20 样的正极用集电体的材料,例如,除不锈钢、铝、钛、碳及导电性树脂等之外,还可列举用碳或钛将铝或不锈钢的表面进行处理而获得的材料等。最优选铝和铝合金。也可以将这些材料的表面进行氧化后使用。另外,希望通过表面处理使集电体表面带凹凸。关于集电体的形状,可列举箔、薄膜、片材、网、冲孔片材、板条、多孔质体、泡沫
25 体、纤维组及无纺布体的成型体等。对厚度没有特殊限制,可以用1~500 μm 的厚度。

在电极合剂中,除了导电剂及粘结剂之外,还可含有填料、分散剂、离子导体、压力增强剂及其他的各种添加剂。作为填料,在所构成的电池中,只要是不引起化学变化的纤维状材料,就可用任何填
30 料。通常,可以用聚丙烯、聚乙烯等烯烃系聚合物、玻璃、碳等的纤维。填料的添加量没有特殊限制,但优选是相当于电极合剂的0~30重量%的量。

本发明中的负极板和正极板的构成, 优选至少在正极合剂面的对置面(相向面)存在负极合剂面。

本发明用的非水电解质, 由溶剂和溶解于该溶剂中的锂盐构成。作为非水溶剂, 例如, 可列举碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)及碳酸亚乙烯酯(VC)等的环状碳酸酯、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙基甲基酯(EMC)及碳酸二丙酯(DPC)等的链状碳酸酯; 甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯及丙酸乙酯等的脂肪族羧酸酯; γ -丁内酯等的 γ -内酯、1, 2-二甲氧基乙烷(DME)、1, 2-二乙氧基乙烷(DEE)及乙氧基甲氧基乙烷(EME)等的链状醚; 四氢呋喃及 2-甲基四氢呋喃等的环状醚; 二甲亚砜、1, 3-二氧杂戊环、甲酰胺、乙酰胺、二甲基甲酰胺、二氧杂戊环、乙腈、丙腈、硝基甲烷、乙基单格林(エチルモノグライム)、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧杂戊环衍生物、环丁砜、甲基环丁砜、1, 3-二甲基-2-咪唑烷酮(イミダゾリジノン)、3-甲基-2-噁唑烷酮(オキサゾリジノン)、碳酸亚丙酯衍生物、四氢呋喃衍生物、乙醚、1, 3-丙磺内酯、茴香酐、二甲亚砜及 N-甲基吡咯烷酮等的非质子性有机溶剂等, 这些溶剂可以单独使用, 或任意混合使用。其中优选使用环状碳酸酯与链状碳酸酯的混合溶剂或环状碳酸酯与链状碳酸酯及脂肪族羧酸酯的混合溶剂。

作为溶解于这些溶剂中的锂盐, 例如可列举 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低碳脂肪族羧酸锂、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、氯硼锂、四苯基硼酸锂及酰亚胺等, 这些锂盐可分别单独使用, 或任意组合使用。其中, 最优选含有 LiPF_6 。

本发明中最优选的非水电解质至少含有碳酸亚乙酯和碳酸乙基甲基酯, 作为支持盐是含 LiPF_6 的电解液。向电池内添加的电解质的量没有特殊限制, 可根据正极材料和负极材料的量及电池的尺寸适当地进行选择。溶解于非水溶剂的支持电解质的量没有特殊限制, 优选 0.2 ~ 2 mol/L。最优选为 0.5 ~ 1.5 mol/L。

另外, 除了电解液之外, 还可使用以下的固体电解质。固体电解质分为无机固体电解质和有机固体电解质。作为无机固体电解质, 已知有锂的氯化物、卤化物、含氧酸盐等。其中, Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-}$

LiOH、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、硫化磷化合物等均是有效的。作为有机固体电解质，例如，聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚磷腈（ポリホスファゼン）、聚氮丙啶、聚亚乙基硫醚、聚乙烯醇、聚偏氟乙烯、聚六氟丙烯、及它们的衍生物、混合物和复合体等的聚合物材料。

此外，为了改进放电容量和充放电特性，在电解质中添加其他的化合物是有效的。例如可列举磷酸三乙酯、三乙醇胺、环状醚、乙二胺、正格林（n-グライム）、吡啶、六磷酸三酰胺、硝基苯衍生物、冠醚类、季铵盐及乙二醇二烷基醚等。

作为本发明用的隔膜，使用具有大的离子透过度、设定的机构强度及绝缘性的微多孔性薄膜。另外，优选具有在一定温度以上孔闭塞、阻力上升的功能的隔膜。从耐有机溶剂性及疏水性的观点考虑，可以用由聚丙烯、聚乙烯、或它们的混合物等的烯烃系聚合物组成的片材、织布或无纺布、由玻璃纤维等构成的片材、无纺布或织布等。隔膜的孔径最好是脱离开电极片的正极材料、负极材料、粘结剂及导电剂等不能透过的范围。例如，优选 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 。隔膜的厚度一般使用 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 。另外，孔隙率根据电子或离子的透过性和原材料或膜压而确定，但一般优选 $30 \sim 80\%$ 。

另外，也可以构成下述的电池，即：使正极合剂和负极合剂中含有吸收保持由溶剂和溶解于该溶剂中的锂盐构成的有机电解液的聚合物材料，而且还使由吸收保持有机电解液的聚合物构成的多孔性的隔膜，分别与正极及负极一体化。作为这种聚合物材料，只要是能吸收保持有机电解液的材料即可，但最优选偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物。

电池的形狀可以是硬币型、钮扣型、片型、叠层型、圆筒型、扁平型、矩型、电车等上用的大型电池等任一种。

另外，本发明的非水电解质二次电池，可以用于便携式信息终端、便携式电子设备、家庭用小型电力贮藏装置、电动双轮车、电车、混合式电车等，但不特别限定于这些。

以下，用实施例更详细地说明本发明。但本发明不限定于这些实施例。

实施例 1

(1) 负极材料的制造方法

表 2 示出了本实施例用的负极材料（复合粒子 a~v）的固相 A 与固相 B 的组成（单质元素、金属间化合物或固溶体）、原材料混合比率（原子%）、熔融温度及固相线温度。以下说明本实施例的具体制造方法。

把由构成负极材料的各元素所组成的粉末或块体，按表 2 所示的混合比率投入熔化槽中，在表中所示的熔融温度下进行熔化，用辊式急冷法使所得熔融物急冷及凝固，获得凝固物。接着，将该凝固物在比表 2 所示的固溶体或金属间化合物的固相线温度低约 10℃ - 50℃ 的温度下，在惰性气体下进行热处理 20 小时。将该热处理品加到行星式球磨机容器中后，如用 15 G 这样的驱动马达，将转速设定为 3700 rpm，用直径 15 mm 的不锈钢球实施机械研磨 30 分钟或 2 小时。其后，通过筛分得到 45 μm 以下的成为粒子的复合粒子 a1~v1（机械研磨 30 分钟）和复合粒子 a2~v2（机械研磨 2 小时）。用电子显微镜观察这些复合粒子的结果，可确认由固相 A 组成的核粒子表面的全部或一部分被固相 B 被覆。

另外，进行机械研磨处理前的复合粒子，由 X 射线衍射可确认是具有锐峰的结晶性材料。图 1 表示实施机械研磨处理的复合粒子 e 的 X 射线衍射图。由图 1 可知，当机械研磨处理进行 30 分钟时峰开始变宽，晶质状态破坏。但在该阶段仍保持晶质的状态。另一方面，当机械研磨处理进行 2 小时时，各特征峰完全破坏，结晶的指数经常变成不可能的状态，即变成非晶质的状态。有关其他的复合粒子 a~v 也可确认同样的变化。

另外，通过调查粒径分布后可确认，各元素并不形成具有无序周期性的非晶质，而是微晶或结晶粒界被微细化或微结晶化，形成非晶质状态。这表示固相 A 和固相 B 的至少一方形成了被结晶微细化的非晶质相。

表 2

复合粒子	固相 A	固相 B	熔融温度 (℃)	固相线温度 (℃)	原料混合比 (原子%)
a	Sn	Mg ₃ Sn	770	204	Sn:Mg=50:50
b	Sn	FeSn ₂	1540	513	Sn:Fe=70:30
c	Sn	MoSn ₂	1200	800	Sn:Mo=70:30
d	Sn	Cu ₃ Sn ₅	1085	227	Sn:Cu=50:50
e	Sn	Ti ₃ Sn ₅	1670	231	Sn:Ti=50:50
f	Sn	Zn, Sn 固溶体	420	199	Sn:Zn=90:10
g	Sn	Cd, Sn 固溶体	232	133	Sn:Cd=95:5
h	Sn	In, Sn 固溶体	235	224	Sn:In=98:2
i	Sn	Sn, Pb 固溶体	232	183	Sn:Pb=80:20
j	Si	Mg ₃ Si	1415	946	Si:Mg=70:30
k	Si	CoSi ₂	1495	1259	Si:Co=85:15
l	Si	NiSi ₂	1415	993	Si:Ni=69:31
m	Si	TiSi ₂	1670	1330	Si:Ti=87:13
n	Si	Si, Zn 固溶体	1415	420	Si:Zn=50:50
o	Si	Si, Al 固溶体	1415	577	Si:Al=40:60
p	Si	Si, Sn 固溶体	1415	232	Si:Sn=50:50
q	Zn	Mg ₂ Zn ₁₁	650	364	Zn:Mg=92.2:7.8
r	Zn	Cu, Zn 固溶体	1085	425	Zn:Cu=97:3
s	Zn	VZn ₁₆	700	420	Zn:V=94:6
t	Zn	Zn, Cd 固溶体	420	266	Zn:Cd=50:50
u	Zn	Zn, Al 固溶体	661	381	Zn:Al=90:10
v	Zn	Zn, Ge 固溶体	938	394	Zn:Ge=97:3

(2) 圆筒型电池的制造方法

图 2 表示用本实施例制作的圆筒型电池的纵剖面图。图 2 所示的圆筒形电池具备将耐有机电解液性的不锈钢板加工制得的电池壳 1、设有安全阀的封口板 2、绝缘垫片 3。极板组 4 使隔膜 7 介于中间将正极板 5 与负极板 6 多次地卷绕成螺旋状而形成并被藏置在电池壳 1 内。并且，由上述正极板 5 引出的正极引线 5a 与封口板 2 连接，由负极板 6 引出的负极引线 6a 与电池壳 1 的底部连接。另外，绝缘环 8 分别设在极板组 4 的上部和下部。

负极板 6 可按下述方法制得：将所获得的上述负极材料（复合粒子）75 重量份、作为导电剂的碳粉 20 重量份及作为粘结剂的聚偏氟乙烯树脂 5 重量份混合，使所得的混合物分散在脱水 N-甲基吡咯烷酮中，制得浆液，将该浆液涂布在由铜箔构成的负极集电体上、干燥后轧制，从而制成负极板 6。

另一方面，正极板 5 可按下述方法制得：将钴酸锂粉末 85 重量份、作为导电剂的碳粉 10 重量份及作为粘结剂的聚偏氟乙烯树脂 5 重量份混合，使所得的混合物分散在脱水 N-甲基吡咯烷酮中，制得浆液，将该浆液涂布在由铝箔构成的正极集电体上，干燥后轧制，从而制成正极板 5。

另外，作为非水电解液，使用在碳酸亚乙酯和碳酸乙基甲基酯的体积比为 1:1 的混合溶剂中，溶解 LiPF_6 使得其达到 1.5 mol/升的浓度的电解液。

使隔膜介于中间将正极板 5 与负极板 6 卷成螺旋状、藏置在直径 18 mm、高 65 mm 的电池壳内。然后，将上述电解液注入极板组 4 中，然后将电池进行密闭封口，从而制成试验电池。

如上所述，制作了负极使用了表 3 所示的复合粒子 a1 ~ v1 和 a2 ~ v2 的电池 a1 ~ v1 和 a2 ~ v2。

首先，用 0.6 A 的恒定电流将这些电池充电到 4.1 V 后，再以 2 A 的恒定电流放电到 2.0 V，测定第 1 个循环的不可逆容量（（1-放电容量/充电容量）×100%）。将结果示于表 3。再者，试验是在 20℃ 的恒温槽中进行的。

表 3

电池	固相 A	固相 B	机械研磨 30 分钟 不可逆容量 (%)	机械研磨 2 小时 不可逆容量 (%)	未处理 (%)
a	Sn	Mg ₂ Sn	32	16	39
b	Sn	FeSn ₂	33	14	39
c	Sn	MoSn ₂	32	14	38
d	Sn	Cu ₂ Sn ₃	34	18	40
e	Sn	Ti ₂ Sn ₃	31	15	38
f	Sn	Zn, Sn 固溶体	32	17	38
g	Sn	Cd, Sn 固溶体	33	16	37
h	Sn	In, Sn 固溶体	33	16	38
i	Sn	Sn, Pb 固溶体	34	16	39
j	Si	Mg ₂ Si	34	15	38
k	Si	CoSi ₂	34	16	37
l	Si	NiSi ₂	35	16	37
m	Si	TiSi ₂	35	17	38
n	Si	Si, Zn 固溶体	34	15	37
o	Si	Si, Al 固溶体	37	16	39
p	Si	Si, Sn 固溶体	35	17	37
q	Zn	Mg ₂ Zn ₁₁	38	16	38
r	Zn	Cu, Zn 固溶体	38	17	38
s	Zn	VZn ₁₆	37	18	37
t	Zn	Zn, Cd 固溶体	39	14	38
u	Zn	Zn, Al 固溶体	36	16	37
v	Zn	Zn, Ge 固溶体	37	17	39

由表 3 可知, 通过增加研磨处理, 不可逆容量显示出减少的倾向。

将处理时间从 0.5 小时延长到 2 小时,呈现图 1 所示 X 射线衍射图中确认的非晶质化现象,活性物质粒子的一部分或大部分由晶质向非晶质组织或微晶化组织变化,据此可谋求特性改善。

表中虽然没表示出,但放电容量显示出电池 a2~v2 的任一个均比用石墨等碳负极时高 30% 以上的容量,且显示出经过 100 个循环时的容量几乎与用石墨等碳系负极构成的情况是同样的减少率。

再者,在本实施例用的负极材料中,用 Sn 构成固相 A 时,作为构成固相 B 的 2 族元素用 Mg; 作为过渡元素用 Fe、Ti、Cu 及 Mo; 作为 12 族元素用 Zn 及 Cd; 作为 13 族元素用 In; 作为 14 族元素用 Pb。但是,即便使用这些以外的各族元素也得到同样的效果。

另外,用 Si 构成固相 A 时,构成固相 B 的 2 族元素用 Mg; 作为过渡元素用 Co、Ti 及 Ni; 作为 12 族元素用 Zn; 作为 13 族元素用 Al; 作为 14 族元素用 Sn。但是即便使用这些以外的各族元素也得到同样的效果。

此外,用 Zn 构成固相 A 时,作为构成固相 B 的元素用 Mg; 作为过渡元素用 Cu 及 V; 作为 12 族元素用 Cd; 作为 13 族元素用 Al; 作为 14 族元素用 Ge。但是,即便使用这些以外的各族元素也得到同样的效果。

另外,有关构成负极材料元素的混合比例没有特殊限制,所获得的负极材料是具有 2 相的复合粒子,1 相(固相 A)主要是以 Sn、Si、Zn 为主体的相,另一相(固相 B)将固相 A 周围的一部分或全部覆盖、且 2 相中的至少一方可以是非晶质。如果是满足这样的条件、则对加入的元素之比没有特殊限制。

此外,固相 A 不只是 Sn、Si 或 Zn,也可以微量地含这些以外的元素,例如, O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co 及 P 等元素。另外,固相 B 不只是只由表 2 所示固溶体或金属间化合物组成,也可以微量地含有构成各自的固溶体、金属间化合物的元素或其以外的元素,例如, O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co 及 P 等的元素。

产生上利用的可能性

如以上所述,采用本发明可得到高容量、且维持循环特性,并且不可逆容量更小的非水电解质二次电池。

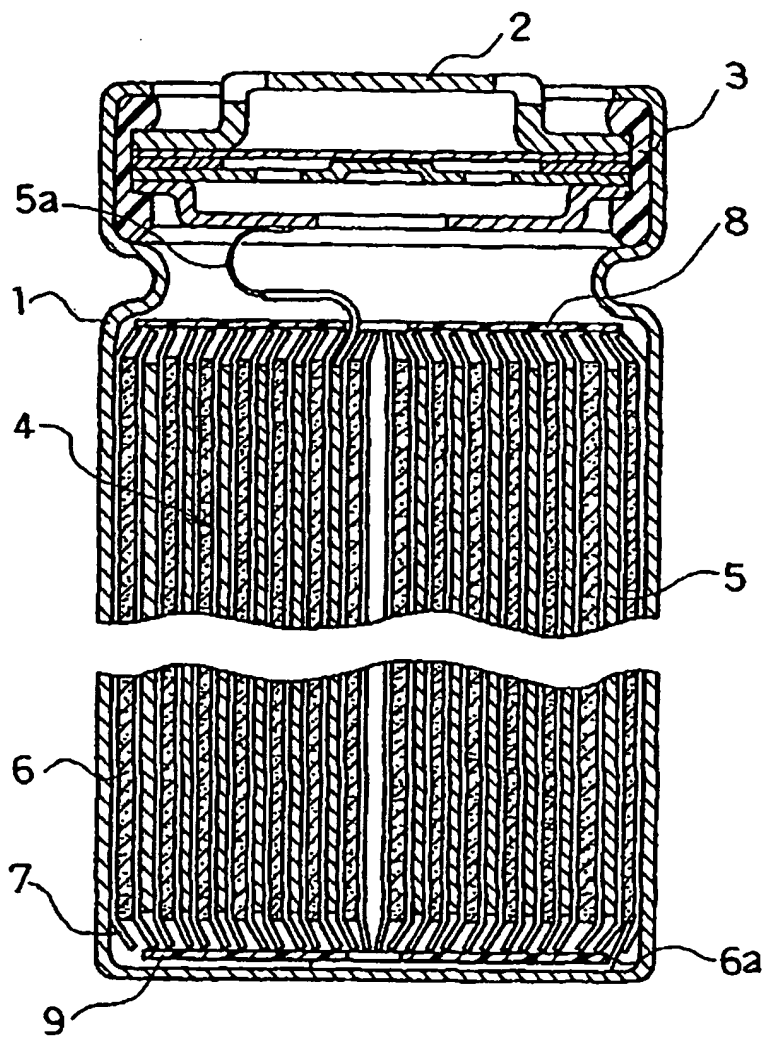


图 1

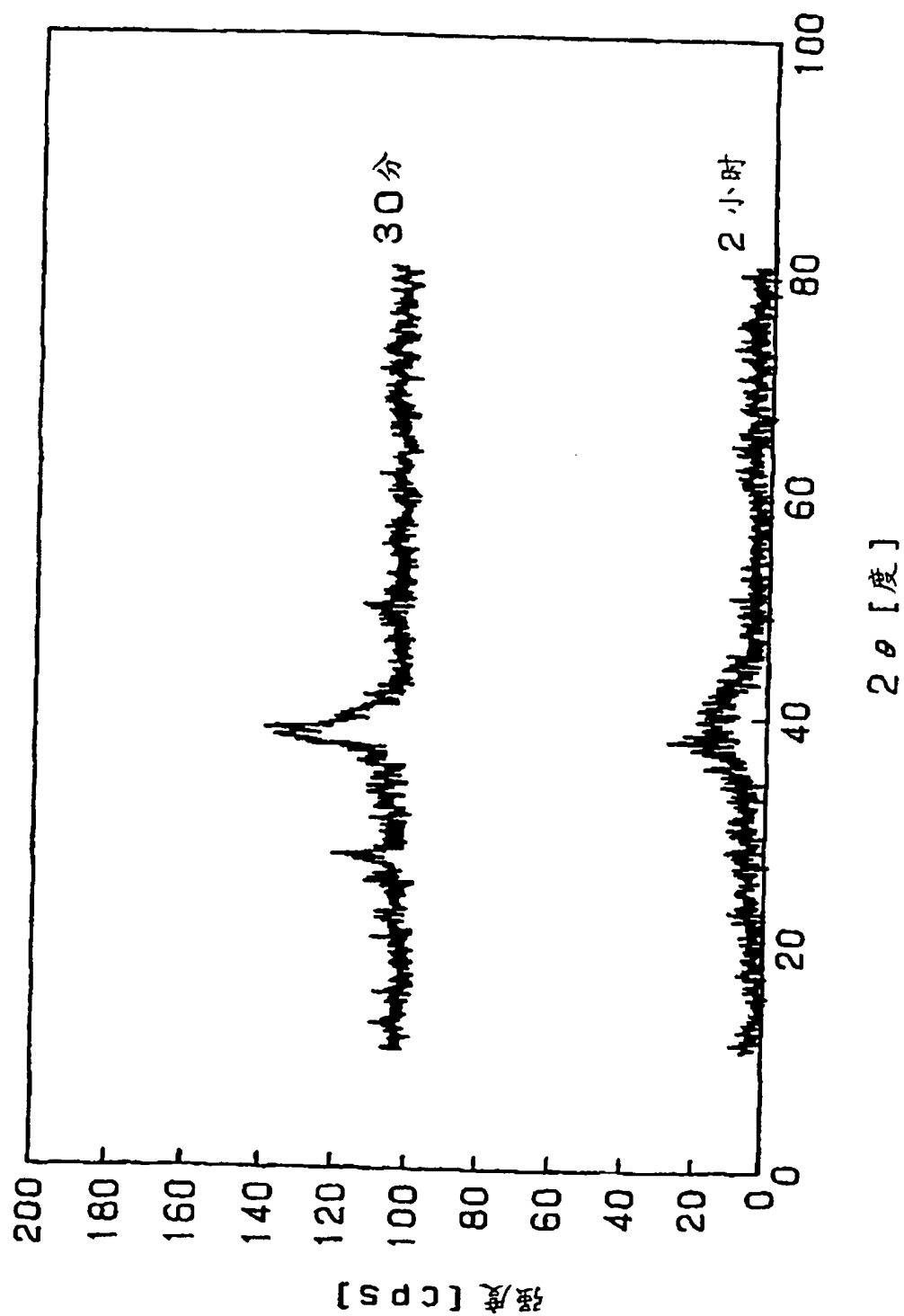


图 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.